

[First Hit](#)      [Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)  
**End of Result Set**

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L4: Entry 2 of 3

File: DWPI

Oct 21, 2002

DERWENT-ACC-NO: 1994-347248

DERWENT-WEEK: 200272

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Cyclic olefin! copolymer compsn. for film or sheet with good elastic recovery recovery properties, etc. - used for civil engineering, buildings, moulded parts, car parts, packaging, etc.

PRIORITY-DATA: 1993JP-0082808 (March 17, 1993)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 3337153 B2</a>	October 21, 2002		013	C08L023/18
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 06271724 A</a>	September 27, 1994		013	C08L023/18

INT-CL (IPC): C08J 5/18; C08L 23/18; C08L 45/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06271724A

## BASIC-ABSTRACT:

The compsn. comprises 100 pts.wt. of cyclic olefin copolymer (a) and 2-400 pts.wt. of cyclic olefin copolymer (b).

(a) has a repeat unit derived from alpha-olefin and cyclic olefin and a glass transition temp. (Tg) of 70 deg.C or less. (b) has a repeat unit derived from alpha-alpha-olefin and cyclic alpha-olefin, a glass transition temperature of 50 deg.C or less and a cyclic olefin content of 1 mol. or more or 1 mol. or less than that of (b).

A film or sheet contg. the cyclic olefin copolymer compsn. as a main component is also claimed.

The cyclic olefin copolymer pref. comprises 100 pts.wt. (a), 2-400 pts.wt. (b) and 0.01-10 pts.wt. of an antiblocking agent and/or a lubricant.

(a) is e.g. an ethylene-norbornene copolymer (a-1) having a norbornane content of 10.1 mol.% and a Tg of 4 deg.C. (b) is e.g. an ethylene-norbornene copolymer having a norbornene content of 5.2 mol.% and a Tg of 0 deg.C. The antiblocking agent is e.g. diatomaceous earth (DA). The lubricant is e.g. erucic amide (EA).

USE/ADVANTAGE - Used for civil engineering, buildings, and industries. The compsn. is used as moulded parts for packaging material, car parts, electrical and electronic parts, and medical parts. It has good mechanical properties, elastic recovery properties and moulding properties.

In an example, a resin compsn. comprising 100 pts.wt. a-1, 30 pts.wt. b-1, 0.6 pts.wt. DA, and 0.2 pts.wt. EA was kneaded and inflated to give a film with a thickness of 20 microns. The film had a tensile modulus of 730 kg/cm<sup>2</sup>, a tensile strength at break of 460 kg/cm<sup>2</sup>, an elongation at breakage of 540%, an elastic recovery of 80%, a haze of 3.7%, and a heat seal temp. of 85 deg.C.

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-271724

(43)公開日 平成6年(1994)9月27日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 23/18	L C Z	7107-4J		
C 0 8 J 5/18	C E S	9267-4F		

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全13頁)

(21)出願番号 特願平5-82808

(22)出願日 平成5年(1993)3月17日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 門井 泰憲

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 松本 淳一

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡辺 喜平

(54)【発明の名称】 環状オレフィン系共重合体組成物及びその組成物を主成分として含有するフィルム又はシート

(57)【要約】

【目的】 機械的物性および弾性回復性に優れるとともに、フィルム等の成形加工性に優れた環状オレフィン系共重合体組成物及びその組成物を主成分とするフィルム又はシートを提供する。

【構成】 環状オレフィン系共重合体(a)100重量部、及び環状オレフィン系共重合体(b)2~400重量部を含有し、(a)及び(b)のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が50℃以下であり、かつ(a)と(b)の環状オレフィンから誘導される繰返し単位の含有量の差が1モル%以上の環状オレフィン系共重合体組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記環状オレフィン系共重合体(a) 100重量部、及び、環状オレフィン系共重合体(b) 2～400重量部を含有することを特徴とする環状オレフィン系共重合体組成物。

(a) :  $\alpha$ -オレフィン及び環状オレフィンから誘導される繰返し単位を有し、ガラス転移温度(Tg)が50℃以下である環状オレフィン系共重合体

(b) :  $\alpha$ -オレフィン及び環状オレフィンから誘導される繰返し単位を有し、ガラス転移温度(Tg)が50℃以下であって、かつ、環状オレフィンから誘導される繰返し単位の含有量が上記(a)の環状オレフィン系共重合体の環状オレフィンから誘導される繰返し単位の含有量よりも1モル%以上大であるか、又は1モル%以上小である環状オレフィン系共重合体

【請求項2】 前記、環状オレフィン系共重合体(a) 100重量部、及び、環状オレフィン系共重合体(b) 2～400重量部、並びに、アンチブロッキング剤、及び/又は滑剤0.01～10重量部を含有することを特徴とする請求項1記載の環状オレフィン系共重合体組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の環状オレフィン系共重合体組成物を主成分として含有することを特徴とするフィルム又はシート。

## 【発明の詳細な説明】

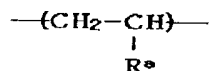
## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、包装、自動車、電気、電子、医療、農業分野等における各種成形品の材料、及び、フィルム又はシートの材料として好適に用いることができる環状オレフィン系共重合体組成物、並びに、その組成物を主成分として含有するフィルム又はシートに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ポリオレフィン系樹脂としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂が工業分野、家庭分野を問わず広く使用されている。これらの樹脂は結晶性の高いものが多く、機械的な性質、耐溶剤性、電気特性等に優れているものの、軟質ポリ塩化ビニル樹脂等の持つ弾性回復性に欠け、引張り応力を受けた時にネッキングが発生し、永久歪が残ってしまうという問題があった。この問題を解決するため、本発明者等は $\alpha$ -オレフィンと特定の環状オレフィンを共重合して得られる優れた弾性回復性を有する共重合体からなる成形品を提案している(特願平3-99839号)。

## 【0003】



\*

--- [X]

(式[X]中、Ra は水素原子又は炭素数1～20の炭※50％化水素基を示す。)で表わされる繰返し単位を有する

\*【発明が解決しようとする課題】しかし、ここで提案した共重合体は、その特徴の1つとして弾性回復性に優れ、自己粘着性のあることが挙げられるが、薄いフィルムをインフレーション成形する場合には、粘着が激しく円滑にフィルム化することができず、また、Tダイ押出成形法によりシートを作製する場合には、離型紙などのキャリアを使用せざるを得ないという問題があった。さらに、粘着性を低下させるために、滑剤等の添加剤をブレンドする方法もあるが、これによりフィルムの透明性が著しく低下し、外観を損なうという問題があった。本発明は、上述の問題に鑑みなされたものであり、機械的物性及び弾性回復性に優れるとともに、フィルム等の成形加工性に優れた環状オレフィン系共重合体組成物及びその組成物を主成分として含有するフィルム又はシートを提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によって、下記環状オレフィン系共重合体(a) 100重量部、及び、環状オレフィン系共重合体(b) 2～400重量部を含有する環状オレフィン系共重合体組成物が提供される。

(a) :  $\alpha$ -オレフィン及び環状オレフィンから誘導される繰返し単位を有し、ガラス転移温度(Tg)が50℃以下である環状オレフィン系共重合体

(b) :  $\alpha$ -オレフィン及び環状オレフィンから誘導される繰返し単位を有し、ガラス転移温度(Tg)が50℃以下であって、かつ、環状オレフィンから誘導される繰返し単位の含有量が上記(a)の環状オレフィン系共重合体の環状オレフィンから誘導される繰返し単位の含有量よりも1モル%以上大であるか、又は1モル%以上小である環状オレフィン系共重合体

【0005】また、前記、環状オレフィン系共重合体(a) 100重量部、及び、環状オレフィン系共重合体(b) 2～400重量部、並びに、アンチブロッキング剤、及び/又は滑剤0.01～10重量部を含有する環状オレフィン系共重合体組成物が提供される。

【0006】さらに、前記環状オレフィン系共重合体組成物を主成分として含有するフィルム又はシートが提供される。

【0007】以下、本発明を具体的に説明する。

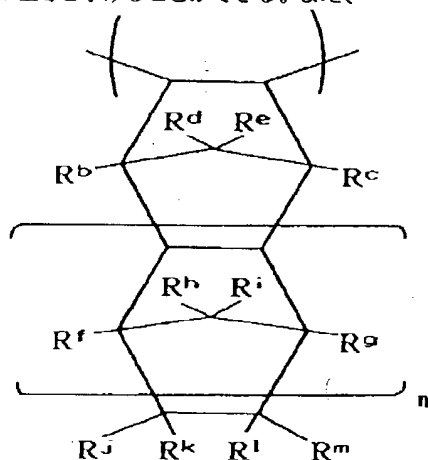
## 1. 環状オレフィン系共重合体(a)

本発明で用いられる環状オレフィン系共重合体(a)は、 $\alpha$ -オレフィン及び環状オレフィンから誘導される繰返し単位を有する。ここで、上記 $\alpha$ -オレフィンとしては、特に制限はないが、例えば、下記一般式[X]【化1】

3

ものを挙げることができる。

【0008】前記一般式〔X〕で示される $\alpha$ -オレフィンの繰返し単位において、 $R^a$ は、前述したように水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示している。ここで、炭素数1~20の炭化水素基として、具体的には、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ヘキシル基、オクチル基、オクタデシル基等を挙げることができる。また、一\*



(式〔Y〕中、 $R^b \sim R^g$ はそれぞれ水素原子、炭素数1~20の炭化水素基又はハロゲン原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基を示し、 $n$ は0以上の整数を示す。 $R^j$ 又は $R^k$ と $R^l$ 又は $R^m$ とは互いに環を形成してもよい。また、 $R^b \sim R^g$ はそれぞれ互いに同一でも異なってもよい。)で表わされる繰返し単位を有するものを挙げることができる。

【0010】前記一般式〔Y〕で表わされる環状オレフィンの繰返し単位において、 $R^b \sim R^g$ は、前述したように、それぞれ水素原子、炭素数1~20の炭化水素基又はハロゲン原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基を示している。ここで、炭素数1~20の炭化水素基として、具体的には、例えばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、ヘキシル基などの炭素数1~20のアルキル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基などの炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基などの炭素数1~20のアルキリデン基、ビニル基、アリル基などの炭素数2~20のアルケニル基等を挙げることができる。但し、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^f$ 、 $R^g$ はアルキリデン基を除く。なお、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^h \sim R^i$ のいずれかがアルキリデン基の場合、それが結合している炭素原子は他の置換基を有しない。

【0011】また、ハロゲン原子を含む置換基として具体的には、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン基、クロロメチル基、プロモメチル基、クロロエチル基などの炭素数1~20のハロゲン置換アルキル※50

4

\*般式〔X〕で示される $\alpha$ -オレフィンの繰返し単位を与える $\alpha$ -オレフィンの具体例としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、デセン、エイコセン等を挙げることができる。

【0009】また、前記環状オレフィンとしては、特に制限はないが、例えば、下記一般式〔Y〕

〔化2〕

---〔Y〕

※基等を挙げることができる。酸素原子を含む置換基として具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基などの炭素数1~20のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などの炭素数1~20のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。窒素原子を含む置換基として具体的には、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などの炭素数1~20のアルキルアミノ基やシアノ基等を挙げることができる。

【0012】一般式〔Y〕で示される環状オレフィンの繰返し単位の具体例としては、例えば、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5, 5, 6-トリメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチリデン-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4,

4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 5-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-シクロヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジクロロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-イソブチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 2-ジヒドロジシクロペンタジエン、5-クロロノルボルネン、5, 5-ジクロロノルボルネン、5-フルオロノルボルネン、5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメチルノルボルネン、5-クロロメチルノルボルネン、5-メトキシノルボルネン、5, 6-ジカルボキシルノルボルネンアンハイドレート、5-ジメチルアミノノルボルネン、5-シアノノルボルネンなどを挙げることができる。

【0013】環状オレフィン系共重合体(a)は、基本的には、上述したような $\alpha$ -オレフィン成分と環状オレフィン成分とからなるものであるが、本発明の目的を損なわない範囲で、これら必須の二成分の他に、必要に応じて他の共重合可能な不飽和単量体成分を含有してもよい。このような任意に共重合されてもよい不飽和単量体として、具体的には、①前記した $\alpha$ -オレフィン成分のうち、先に使用されていないもの、②前記した環状オレフィン成分のうち、先に使用されていないもの、③ジシクロペンタジエン、ノルボルナジエンなどの環状ジエン類、④ブタジエン、イソブレン、1, 5-ヘキサジエンなどの鎖状ジエン類、⑤シクロペンテン、シクロヘブテンなどの単環オレフィン類等を挙げることができる。

【0014】環状オレフィン系共重合体(a)は、 $\alpha$ -オレフィン単位の含有率[x]及び環状オレフィン単位の含有率[y]に関し、[x]が80~99.9モル%に対し[y]が20~0.1モル%であることが好ましく、特に[x]が82~99.5モル%に対し[y]が18~0.5モル%、中でも[x]が85~98モル%に対し[y]が15~2モル%であることがさらに好ましい。 $\alpha$ -オレフィン単位の含有率[x]が80モル%未満であると、共重合体のガラス転移温度(Tg)、引張弾性率が高くなり、得られる共重合体組成物、及びそれを主成分として含有するフィルム又はシートの弾性回復性や型物成形品の対衝撃性、弾力性が不十分になることがある。一方、環状オレフィン単位の含有率[y]が0.1モル%未満であると、共重合体の結晶性が高くなり、弾性回復性等の環状オレフィン成分の導入効果が不十分となる。環状オレフィン系共重合体(a)としては、 $\alpha$ -オレフィン単位と環状オレフィン単位とが直鎖

状に配列した実質上線状の共重合体であり、ゲル状架橋構造を有しないものであることが好ましい。ゲル状架橋構造を有しないことは、共重合体が135℃のデカリン中に完全に溶解することによって確認できる。

【0015】環状オレフィン系共重合体(a)は、ガラス転移温度(Tg)が50℃以下であることが必要である。このような共重合体を用いれば、低温で好適に使用することができる共重合体組成物及びそれを主成分として含有するフィルム、シート、型物成形品等を得ることができる。好ましいガラス転移温度(Tg)は-30~40℃であり、特に-30~35℃であることがさらに好ましい。この場合、環状オレフィン系共重合体(a)は、単量体の種類、組成を変更することによりガラス転移温度(Tg)を任意に制御することができ、目的とする用途、使用される温度等に応じてガラス転移温度(Tg)を任意に変えることができる。

【0016】環状オレフィン系共重合体(a)は、135℃のデカリン中で測定した極限粘度[ $\eta$ ]が0.01~20dl/gであることが好ましい。極限粘度[ $\eta$ ]が0.01dl/g未満であると強度が著しく低下することがあり、20dl/gを超えると成形性が著しく悪くなることもある。より好ましい極限粘度[ $\eta$ ]は0.05~10dl/gである。

【0017】環状オレフィン系共重合体(a)は、X線回折法により測定した結晶化度が0~40%であることが好ましい。結晶化度が40%を超えると、弾性回復性、透明性が低下することがある。より好ましい結晶化度は0~30%、特に0~25%である。

【0018】環状オレフィン系共重合体(a)は、引張弾性率が3,000kg/cm<sup>2</sup>未満であることが好ましい。引張弾性率が3,000kg/cm<sup>2</sup>以上であると、例えば、本発明組成物で包装用フィルムを形成した場合、包装時に多大のエネルギーが必要になるとともに、被包装物品の形状に適合した美しい包装が困難となることがある。また、型物成形品を形成した場合、耐衝撃性が不十分になることがある。より好ましい引張弾性率は50~2,000kg/cm<sup>2</sup>である。

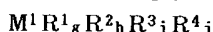
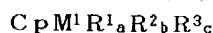
【0019】環状オレフィン系共重合体(a)は、弾性回復率が20%以上であることが好ましい。弾性回復率が20%未満であると、例えば、本発明組成物からなるフィルムで物品を包装した場合に、たるみが生じたり、保持力が低下したりすることがある。より好ましい弾性回復率は30%以上、特に40%以上である。なお、弾性回復率は、後述する実施例に記載の測定法で求めた値である。

【0020】環状オレフィン系共重合体(a)は、DSC(昇温測定)によるブロードな融解ピークが100℃未満にあることが好ましい。DSC(昇温測定)によるシャープな融解ピークが100℃以上にあるような共重合体は、環状オレフィンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合

体の組成分布が広く、成形品の弾性回復性が不十分になることがある。なお、DSC（昇温測定）によるブロードな融解ピークは、10～95℃の範囲にあることがより好ましい。DSC（昇温測定）において、オレフィン系共重合体の融点（融解ピーク）はシャープには見ることができず、特に低結晶化度のものにあつては、通常のポリエチレンの測定条件レベルではほとんどピークが出ない。前述した熱的性質の特徴により、前記成形品の物性を得ることができるとともに、成形温度範囲が広くなるなど、成形品を安定して成形することができる。

【0021】環状オレフィン系共重合体（a）としては、上述した範囲の物性を有するもののみからなる共重合体であってもよく、上記範囲外の物性を有する共重合体が一部含まれているものであってもよい。後者の場合には、全体の物性値が上記範囲に含まれていればよい。

【0022】環状オレフィン系共重合体（a）の製造方法に、特に制限はないが、下記化合物（A）及び（B）を主成分とする触媒、又は下記化合物（A）、（B）及\*



〔（I）～（IV）式中、 $\text{M}^1$  はTi、Zr又はHf原子を示し、Cpはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基を示す。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ はそれぞれ水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基もしくはアリールアルキル基、炭素数1～20のアシルオキシ基、アリル基、置換アリル基、アセチルアセトナート基、置換アセチルアセトナート基、けい素原子を含む置換基、又はカルボニル、酸素分子、窒素分子、ルイス塩基、鎖状不飽和炭化水素もしくは環状不飽和炭化水素等の配位子を示し、Aは共有結合による架橋を示す。a、b及びcはそれぞれ0～3の整数、d及びeはそれぞれ0～2の整数、fは0～6の整数、g、h、i及びjはそれぞれ0～4の整数を示す。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ はその2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。上記Cpが置換基を有する場合には、当該置換基は炭素数1～20のアルキル基が好ましい。（II）式及び（III）式において、2つのCpは同一のものであってもよく、互いに異なるものであってもよい。〕

【0025】上記（I）～（III）式における置換シクロペンタジエニル基としては、例えば、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、イソプロピルシクロペンタジエニル基、1、2-ジメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、

\*び（C）を主成分とする触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンと環状オレフィンとの共重合を行なうことにより、効率的に製造することができる。

（A）周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属を含有する遷移金属化合物

（B）遷移金属化合物（A）、又はその派生物からイオン性の錯体を形成し得る化合物

（C）有機アルミニウム化合物

【0023】この場合、上記化合物（A）としては、周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属、すなわちチタニウム（Ti）、ジルコニウム（Zr）又はハフニウム（Hf）を含有する化合物であればいずれのものでも使用できるが、特に下記一般式（I）、（II）又は（III）で示されるシクロペンタジエニル化合物又はこれらの誘導体あるいは下記一般式（IV）で示される化合物又はこれらの誘導体が好適である。

【0024】

…（I）

…（II）

…（III）

…（IV）

※ル基、1、3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1、2、3-トリメチルシクロペンタジエニル基、1、2、4-トリメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基などを挙げることができる。 $\text{R}^1$ ～ $\text{R}^4$ の具体例としては、例えば、ハロゲン原子としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子；炭素数1～20のアルキル基としてメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基；炭素数1～20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基；炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基としてフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基；炭素数1～20のアシルオキシ基としてヘptaデシルカルボニルオキシ基；けい素原子を含む置換基としてトリメチルシリル基、（トリメチルシリル）メチル基；ルイス塩基としてジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、エチルベンゾエート等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N、N-ジメチルアニリン、ピリジン、2、2'-ビピリジン、フェナントリン等のアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類；鎖状不飽和炭化水素としてエチレン、ブタジエン、1-ペンテン、イソアレン、ペンタジエン、1-ヘキセン及びこれらの誘導体；環状不飽和炭化水素としてベンゼ

ン、トルエン、キシレン、シクロヘキサトリエン、シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、シクロオクタテトラエン及びこれらの誘導体などを挙げることができる。Aの共有結合による架橋としては、例えばメチレン架橋、ジメチルメチレン架橋、エチレン架橋、ジメチルシリレン架橋、ジメチルゲルミレン架橋、ジメチルスタニレン架橋等を挙げることができる。

【0026】このような化合物として、例えば下記のもの及びこれら化合物のジルコニウムをチタニウム又はハフニウムで置換した化合物を挙げることができる。

#### (I) 式の化合物

(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメトキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリメトキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル)ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、(ジメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(トリメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(テトラメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、

#### 【0027】(II) 式の化合物

ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジエチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジメトキシジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジヒドリドジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)モノクロロモノヒドリドジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタ

ジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)クロロメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ヒドリドメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、

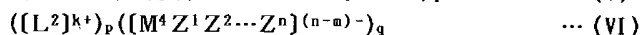
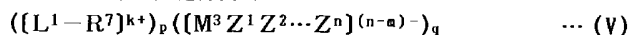
#### 【0028】(III) 式の化合物

エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジクロロジルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、イソプロピル(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジメチルジルコニウム、イソプロピル(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジクロロジルコニウム、[フェニル(メチル)メチレン](9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジメチルジルコニウム、エチリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロヘキシル(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロペンチル(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロブチル(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、

【0029】上記一般式(I)、(II)、(III)で示されるシクロペンタジエニル化合物以外の化合物の例としては、前記(IV)式の化合物を挙げることができ、例えば下記化合物、又は、これらのジルコニウムをハフニウム、チタニウムに置き換えた化合物等のアルキル基、アルコキシ基及びハロゲン原子の1種又は2種以上を持つジルコニウム化合物、ハフニウム化合物、チタニウム化合物を挙げることができる。テトラメチルジルコニウム、テトラベンジルジルコニウム、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトラフェノキシジルコニウム、テトラ(2-エチルヘキシロキシ)ジルコニウム、テトラクロロジルコニウム、テトラブromoジルコニウム、ブトキシトリクロロジルコニウム、ジブトキシジクロロジルコニウム、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)ジメチルジルコニウム、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)ジクロロジルコニウム、ジルコニウムテトラキス(アセチルアセトナート)、



【0030】また、化合物(B)としては、必ずしも制限されないが、遷移金属化合物(A)、又はその派生物からイオン性錯体を形成し得るイオン性化合物(B-\*)



(但し、 $L^2$  は $M^5$ 、 $R^8R^9M^6$ 、 $R^{10}C$ 又は $R^{11}M^6$ である)

〔(V)、(VI)式中、 $L^1$  はルイス塩基、 $M^3$ 及び $M^4$  はそれぞれ周期律表のVB族、VIB族、VIIB族、VIII族、IB族、IIB族、IIIA族、IVA族及びVA族から選ばれる元素、 $M^5$ 及び $M^6$ はそれぞれ周期律表のIIIB族、IVB族、VB族、VIB族、VIIB族、VIII族、IA族、IB族、IIA族、IIB族及びVIIA族から選ばれる元素、 $Z^1 \sim Z^n$  はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1~20のアシルオキシ基、有機メタロイド基又はハロゲン原子を示し、 $Z^1 \sim Z^n$ はその2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。 $R^7$ は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 $R^8$ 及び $R^9$ はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 $R^{10}$ は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 $R^{11}$ はテトラフェニルボルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。 $m$ は $M^3$ 、 $M^4$ の原子価で1~7の整数、 $n$ は2~8の整数、 $k$ は $[L^1-R^7]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で1~7の整数、 $p$ は1以上の整数、 $q = (p \times k) / (n - m)$ である。]

【0031】上記ルイス塩基の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、N、N-ジメチルアニリン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-アプロモ-N、N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N、N-ジメチルアニリン等のアミン類、トリエチルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン、ジフェニルフォスフィン等のフォスフィン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジエチルチオエーテル、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、エチルベンゾート等のエステル類等を挙げることができる。 $M^3$ 及び $M^4$ の具体例としてはB、Al、Si、P、As、Sb等、 $M^5$ の具体例としてはLi、Na、Ag、Cu、Br、I、I<sub>3</sub>等、 $M^6$ の具体例としてはMn、Fe、Co、Ni、Zn等を挙げることができる。 $Z^1 \sim Z^n$ の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基；炭素数1~※50

\*1)、具体的には下記式(V)あるいは(VI)で示される化合物を好適に使用することができる。

※20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基；炭素数6~20のアリールオキシ基としてフェノキシ基、2、6-ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基；炭素数1~20のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基；炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基としてフェニル基、p-トリル基、ベンジル基、4-ターシャリーブチルフェニル基、2、6-ジメチルフェニル基、3、5-ジメチルフェニル基；炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基としてp-フルオロフェニル基、3、5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3、4、5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3、5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基；ハロゲン原子としてF、Cl、Br、I；有機メタロイド基として五メチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシニル基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素基を挙げることができる。 $R^7$ 、 $R^{10}$ の具体例としては先に挙げたものと同様なものを挙げることができる。 $R^8$ 及び $R^9$ の置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基等のアルキル基で置換されたものを挙げることができる。ここで、アルキル基は通常炭素数が1~6であり、置換されたアルキル基の数は1~4の整数で選ぶことができる。

【0032】(V)、(VI)式の化合物の中では、 $M^3$ 、 $M^4$ が硼素であるものが好ましい。(V)、(VI)式の化合物の中で、具体的には、下記のものを特に好適に使用できる。

(V)式の化合物

40 テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルトリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルトリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルトリフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノビ

リジニウム)、テトラフェニル硼酸トリメチルスルホニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルジメチルスルホニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラブチルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(テトラエチルアンモニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(メチルトリ(n-ブチル)アンモニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(ベンジルトリ(n-ブチル)アンモニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルトリフェニルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸アニリニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルアニリニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルアニリニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチル(m-ニトロアニリニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチル(p-プロモアニリニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ピリジニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノピリジニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(N-メチルピリジニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(N-ベンジルピリジニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(O-シアノ-N-メチルピリジニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノ-N-メチルピリジニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノ-N-ベンジルピリジニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルスルホニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルジメチルスルホニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラフェニル



( $R^{12}$ は炭素数1~20、好ましくは1~12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリーラルキル基等の炭化水素基、Qは水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~20のアルコキシ基を表わす。rは $1 \leq r \leq 3$ の範囲のものである。)

具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロリド等である。

※50

\*ニルホスホニウム、テトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウム、

【0033】(VI)式の化合物

テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸(テトラフェニルボルフィリンマンガン)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸アセチルフェロセニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ホルミルフェロセニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸シアノフェロセニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸銀、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリチル、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸リチウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ナトリウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(テトラフェニルボルフィリンマンガン)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(テトラフェニルボルフィリン鉄クロライド)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(テトラフェニルボルフィリン亜鉛)、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、ヘキサフルオロアンチモン酸銀、また、(V)、(VI)式以外の化合物、例えばトリ(ペンタフルオロフェニル)硼素、トリ(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)硼素、トリフェニル硼素等も使用可能である。また、化合物(B)としては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、クロル含有アルキルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)を用いることもできる。このアルミノキサン類の重合度は、3~50好ましくは5~30のものである。

【0034】(C)成分である有機アルミニウム化合物としては、下記一般式(VII)、(VIII)又は(IX)で表わされるものを挙げることができる。



※【0035】上述した触媒は、上記(A)成分及び(B)〔(B-1)又は(B-2)〕成分、又は、上記(A)成分、(B)〔(B-1)〕成分、及び(C)成分を主成分とするものである。この場合、(A)成分及び(B-1)成分の使用条件は限定されないが、(A)成分：(B-1)成分の比(モル比)を1:0.01~1:100、特に1:1~1:10とすることが好ましい。また、(A)成分及び(B-2)成分の使用条件は、(A)成分：(B-2)成分(金属原子としてのモル比)を1:10~1:10,000、特に1:20~1:5,000とすることが好ましい。また、使用温度は-100~250℃の範囲とすることが好ましく、圧力、時間は任意に設定することができる。また、(C)

成分の使用量は、(A)成分1モルに対し通常0~2、000モルである。(C)成分を用いると重合活性の向上を図ることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が共重合体に多量に残留し好ましくない。なお、(A)、(B)成分は予め接触させ、接触生成物を分離、洗浄して使用してもよく、重合系内で接触させて使用してもよい。また、(C)成分は、(A)成分、(B)成分、又は、(A)成分及び(B)成分の接触生成物と接触させて用いてもよい。接触は、あらかじめ接触させてもよく、重合系内で接触させてもよい。

【0036】重合方法としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合などのいずれの方法を用いてもよい。また、バッチ法でも連続法でもよい。重合条件に関し、重合温度は-100~250℃、特に-50~200℃とすることが好ましい。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー/上記(A)成分(モル比)あるいは原料モノマー/上記(B)成分(モル比)が1~10<sup>8</sup>、特に100~10<sup>5</sup>となることが好ましい。さらに、重合時間は通常5分~10時間、反応圧力は常圧~100kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは常圧~50kg/cm<sup>2</sup>Gである。共重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の使用量、重合温度の選択、さらには水素存在下での重合反応によることができる。

【0037】重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素等を用いることができる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組合せてもよい。また、 $\alpha$ -オレフィン等のモノマーを溶媒として用いてもよい。

【0038】2. 環状オレフィン共重合体(b)  
本発明で用いられる環状オレフィン共重合体(b)としては、下記の点を除いて、前記環状オレフィン共重合体(a)と同様のものを用いることができる。すなわち、環状オレフィン共重合体(a)に対して、環状オレフィン単位の含有率[y]が1モル%以上大であるか、又は1モル%以上小であるものであることが必要である。好ましくは1.5~15モル%大又は小であり、2~12モル%大又は小であることがさらに好ましい。

【0039】本発明の環状オレフィン系共重合体組成物は、100重量部の環状オレフィン系共重合体(a)に対し、環状オレフィン系共重合体(b)を2~400重量部の割合で配合したものである。この環状オレフィン系共重合体(b)の割合が上記範囲外であると、成形性の改善効果が低く、また、良好なフィルム又はシートを得ることができない。上記環状オレフィン系共重合体(b)の割合は、好ましくは3~300重量部であり、5~200重量部であることが特に好ましい。

### 【0040】3. 抗ブロッキング剤、滑剤

本発明においては、抗ブロッキング剤及び/又は滑剤を0.01~10重量部用いることが好ましく、0.02~8重量部がさらに好ましく、0.05~5重量部が特に好ましい。0.01重量部未満では粘着性が大きく、安定成形することができず、10重量部を超えると透明性が低下する。

【0041】抗ブロッキング剤の種類については、特に制限されず、たとえば金属の酸化物、フッ化物、窒化物、硫酸塩、リン酸塩、炭酸塩、およびこれらの複合塩を挙げることができる。具体的には、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、アルミノシリケート、ゼオライト、ケイソウ土、タルク、カオリナイト、セリサイト、モンモリナイト、ヘクトライト、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム、硫酸バリウム、リン酸カルシウム、リン酸ストロンチウム、リン酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム等を挙げることができる。

【0042】また、滑剤の種類も特に制限されず、高級脂肪族炭化水素、高級脂肪酸、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、脂肪酸アルコール、多価アルコール等の滑剤の一種又は二種以上を任意に使用することができる。滑剤として、具体的には、流動パラフィン、天然パラフィン、ポリエチレンワックス、フルオロカーボン油、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イリスチアリン酸、ヒドロキシラウリン酸、ヒドロキシステアリン酸、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド、エルカ酸アミド、メチルステアレート、ブチルステアレート、ステアリルアルコール、セチルアルコール、イソセチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、脂肪酸モノグリセリド等を好適に使用することができる。

【0043】なお、抗ブロッキング剤及び滑剤は、その一方のみを使用してもよく、両方を併用してもよい。

【0044】なお、本発明の環状オレフィン系重合体組成物には、必要に応じて他の添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤等の安定剤、帯電防止剤、難燃化剤、無機及び有機の充填剤、染料、顔料などを添加してもよい。

【0045】本発明の環状オレフィン系重合体組成物の製法に、特に制限はないが、各成分を溶融状態で混練することにより良好に製造することができる。溶融混練装置としては、開放型のミキシングロールや非開放型のバンバリーミキサー、押出機、ニーダー、連続ミキサー等の従来より公知のものを使用することができる。なお、添加剤を、環状オレフィン系共重合体によるマスターバッチに加える方法も好ましく採用できる。

【0046】本発明のオレフィン系重合体組成物は、周知の方法によってフィルム、シート、各種成形品に成形加工することができる。例えば、単軸押出機、ベント式

押出機、二本スクリュウ押出機、円錐二本スクリュウ押出機、コニーダー、ブラティフィケーター、ミクストルーダー、三軸コニカルスクリュウ押出機、遊星ねじ押出機、歯車型押出機、スクリュウレス押出機などを用いて押出成形、射出成形、圧縮成形、ブロー成形、回転成形等を行なう。また、Tダイ成型法、インフレーション成型法等によりフィルムやシートを作成することができる。なお、必要により、組成物製造時に直接成形加工を行なうことも可能である。

【0047】本発明のオレフィン系重合体組成物は、透明性、弾性回復性、粘着性、突刺し強度、引裂き強度、耐候性、低温ヒートシール性、ヒートシール強度、衝撃強度、形状記憶性、誘電特性等の種々特性に優れているので、例えばシーラントフィルム、パレットストレッチフィルム、業務用ラップフィルム、農業用フィルム、食肉包装フィルム、シュリンクフィルム、被覆材、制振材、パイプ、医療用輸液パック、玩具などの種々の用途に利用できる。特に、フィルム又はシートとした場合には、弾性回復性、透明性、粘着性に優れていると共に、ブロッキングが生じにくく、包装、医療、農業等の様々な分野で有効に使用できるフィルム又はシートを得ることができる。

【0048】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

参考例1（エチレンと2-ノルボルネンとの共重合）

窒素雰囲気下、室温において、30リットルのオートクレーブにトルエン15リットル、トリイソブチルアルミニウム（TIBA）23ミリモル、四塩化ジルコニウム38マイクロモル、テトラ（ペンタフルオロフェニル）  
30 硼酸アニリニウム60マイクロモルをこの順番に入れ、続いて2-ノルボルネンを70重量%含有するトルエン溶液2.9リットル（2-ノルボルネンとして19モル）を加えた。80℃に昇温した後、エチレン分圧が7.5kg/cm<sup>2</sup>になるように連続的にエチレンを導入しつつ、110分間反応を行なった。反応終了後、ポリマー溶液を15リットルのメタノール中に投入してポリマーを析出させた。このポリマーを濾取して乾燥し、環状オレフィン系共重合体（a1）を得た。環状オレフィン系共重合体（a1）の収量は、3.21kgであつた。重合活性は928kg/gZrであつた。

【0049】得られた環状オレフィン系共重合体（a1）の物性は下記の通りであつた。<sup>13</sup>C-NMRの30ppm付近に現われるエチレンに基づくピークとノルボルネンの5及び6位のメチレンに基づくピークの和と32.5ppm付近に現われるノルボルネンの7位のメチレン基に基づくピークとの比から求めたノルボルネン含量は10.1モル%であつた。135℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]は、1.03dl/g、X線回折法により求めた結晶化度は2.0%であつた。測定装

置として東洋ボールディング社製バイブロン11-EA型を用い、巾4mm、長さ40mm、厚さ0.1mmの測定片を昇温速度3℃/分、周波数3.5Hzで測定し、この時の損失弾性率（E''）のピークからガラス転移温度（Tg）を求めたところ、Tgは4℃であつた。測定措置としてウォーターズ社製ALC/GPC150Cを用い、1, 2, 4-トリクロロベンゼン溶媒、135℃で、ポリエチレン換算で重量平均分子量Mw、数平均分子量Mn、分子量分布（Mw/Mn）を求めたところ、Mwは62,300、Mnは33,900、Mw/Mn=1.84であつた。パーキンエルマー社製7シリーズのDSCによって10℃/分の昇温速度で、-50℃～150℃の範囲で融点（Tm）を測定したところ、Tmは78℃（ブロードなピーク）であつた。

【0050】参考例2（エチレンと2-ノルボルネンとの共重合）

参考例1において、四塩化ジルコニウムの使用量を75マイクロモル、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸アニリニウムの使用量を150マイクロモル、2-ノルボルネンの使用量を7.5モル、エチレン分圧を6kg/cm<sup>2</sup>とし、かつ重合温度を90℃としたこと以外は、参考例1と同様にして環状オレフィン系共重合体（a2）を得た。環状オレフィン系共重合体（a2）の収量は2.66kgであつた。重合活性は389kg/gZrであつた。また、参考例1と同様にして求めたノルボルネン含量は5.2モル%、極限粘度[η]は1.17dl/g、結晶化度は4.7%、Tgは0℃、Mwは73,600、Mnは36,400、Mw/Mnは2.02、Tmは92℃（ブロードなピーク）であつた。

【0051】実施例1

上記参考例1で得られた環状オレフィン系共重合体（a1）のペレット100重量部に対し、参考例2で得られた環状オレフィン系共重合体（a2）のペレット30重量部、抗ブロッキング剤としてケイソウ土を0.6重量部、滑剤としてエルカ酸アミドを0.2重量部混合し、直径50mmの単軸押出機に供給した。直径100mm、ギャップ3mmの環状ダイより160℃で押し出し、インフレーション成形により厚さ20μm、折幅340mmのフィルムを得た。吐出量は7kg/hr、引張速度は6.0m/分であつた。成形性は良好であつた。得られたフィルムの引張特性、弾性回復性、光学特性等の物性を測定した結果を表1に示す。

【0052】ここで、各項目の測定は下記のように行なつた。

引張弾性率：オートグラフを用いてJIS-K7113に従って行なつた。

引張破断強度：オートグラフを用いてJIS-K7113に従って行なつた。

引張破断伸び：オートグラフを用いてJIS-K711

3に従って行なった。

弾性回復率：オートグラフを用い、引張速度62mm/分で、巾6mm、クランプ間50mm ( $L_0$ ) の測定片を150%伸ばして引張り、5分間そのままの状態を保った後、はね返させることなく急に収縮させ、1分後にクランプ間のシートの長さ ( $L_1$ ) を測定し、下記式により求めた。

$$\text{弾性回復率 (\%)} = [1 - \{ (L_1 - L_0) \}] \times 100$$

この場合、良好な弾性回復率は10%以上、特に30%以上、中でも60%以上である。

ヘイズ：デジタルヘイズコンピューター (DIGITAL HAZE COMPUTER) (スガ試験機株式会社製) を用いて JIS-K7105 に準じて測定を行なった。

ヒートシール温度：4cm×20cmの試験片をヒートシール幅10mm×15mm、圧力2kg/cm<sup>2</sup> で1秒間圧着してヒートシールした後、30分間放置し、引張速度200mm/分で剥離したときの強度が300gになる温度として求めた。

【0053】実施例2～4、比較例1

各成分の配合量を表1のように変えた以外は実施例1と同様にしてフィルムを得た。物性測定の結果を表1に示す。

#### 【0054】実施例5

上記参考例1で得られた環状オレフィン系共重合体 (a1) のペレット100重量部に対し、参考例2で得られた環状オレフィン系共重合体 (a2) のペレット30重量部、抗ブロッキング剤としてケイソウ土を0.6重量部、滑剤としてエルカ酸アミドを0.2重量部混合し、幅500mm、ギャップ1mmのTダイより190℃で押し出し、キャスト成形により厚さ15μm、幅400mmのフィルムを得た。吐出量は3kg/hr、引張速度は5m/分であり、成形性は良好であった。得られたフィルムの物性測定の結果を表1に示す。

#### 【0055】実施例6～8、比較例2

各成分の配合量を表1のように変えた以外は実施例1と同様にしてフィルムを得た。物性測定の結果を表1に示す。

#### 【0056】

20 【表1】

	(a) 成分 重量部	(b) 成分 重量部	(c) 成分 種類	(c) 成分 重量部	成形性	引張弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張破断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張破断伸び (%)	弾性回復率 (%)	ヘイズ (%)	ヒートシール 温度 (°C)
1	100	30	ケイソウ土 エルカ酸アミド	0.60 0.20	良好	780	460	540	80	3.7	85
2	100	10	ケイソウ土 エルカ酸アミド	0.60 0.20	良好	800	470	550	82	2.7	84
3	100	10	ケイソウ土 エルカ酸アミド	1.00 0.20	良好	590	450	600	89	4.9	79
4	100	10	エルカ酸アミド	0.20	良好	610	450	610	91	3.0	78
5	100	30	ケイソウ土 エルカ酸アミド	0.60 0.20	良好	760	450	530	78	3.0	84
6	100	30	—	—	良好	800	450	560	80	2.6	83
7	100	10	ケイソウ土 エルカ酸アミド	1.00 0.20	良好	570	430	610	87	4.5	79
8	100	10	エルカ酸アミド	0.20	良好	590	420	630	91	2.3	80
1	100	—	—	—	不良	インフレフィルム安定成形できず					
2	100	—	—	—	不良	キャストフィルム粘着性大、引きはがし時に変形					

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、機械的物性及び弾性回復性に優れるとともに、フィルム等の成形加工性に優れ\*

\*た環状オレフィン系共重合体組成物及びその組成物を主成分とするフィルム又はシートを提供することができる。

## 【手続補正書】

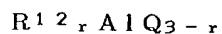
【提出日】平成5年4月21日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更



( $R^{12}$ は炭素数1~20、好ましくは1~12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基等の炭化水素基、Qは水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~20のアルコキシ基を表わす。 $r$ は $1 \leq r \leq 3$ の範囲のものである。)

具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアル

## 【補正内容】

【0034】(C) 成分である有機アルミニウム化合物としては、下記一般式(VII)で表わされるものを挙げる事ができる。



ミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロリド等である。